応力と拡散の動的結合と粘弾性相分離
(Stress-diffusion coupling and viscoelastic phase separation)

京大理　小貫　明

ずり変形による様々な物質の構造変化は物理・工学において研究されてきたが、摩擦現象という視点でも研究されるべき対象である。例としては　a) 臨界流体　b) 複雑液体（高分子・液晶）c) 過冷却液体　d) 無定形金属　e)（規則的）金属　などがあげられる [1]。例 c)d) ではミクロな粒子の配置換が流動性を引き起こす。例 d）の研究は（純科学てきには勿論だが）工学的実用という点でも極めて重要な意味がある。最後の例 e) ではいわゆる slip, dislocation などが登場し plastic flow が実現される [2]。またナノスケールの厚さの薄膜などにせん断を与えるいわゆる nanorheology では恐るべき実験手法が開発されており、摩擦現象の真髄が研究されている。

ここでは絡み合った粘弾性の著しい高分子溶液の流動化の 2 相状態を考えよう。詳しくは論文 [3] を、数値計算の映画は我々のホームページを見てください。絡み合う高分子やガラス転移に近い粘っこい二成分系ではわずかの変形にたいしても大きなストレス $\overleftrightarrow{\sigma}$ が発生する。これを network stress と呼ぶことにする。ここで粘弾性流体（ゲルやガラスでは固体）に働く力は $\nabla\cdot\overleftrightarrow{\sigma}$ で与えられるがこの力がどのように二成分に分配されるかが大きな問題となる。簡単な二流体モデルを使って説明する [4]。　$\rho_K, \boldsymbol{v}_K$ を二成分の質量密度と速度とする。すると

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho_K = -\nabla\cdot(\rho_K \boldsymbol{v}_K), \quad (K=1,2). \tag{1}$$

二成分に働く力を別々に考えて

$$\rho_1\frac{\partial}{\partial t}\boldsymbol{v}_1 = -\rho_1\nabla\mu_1 - \zeta(\boldsymbol{v}_1-\boldsymbol{v}_2) + \boldsymbol{F}_1 \cong \boldsymbol{0}, \tag{2}$$

$$\rho_2\frac{\partial}{\partial t}\boldsymbol{v}_2 = -\rho_2\nabla\mu_2 - \zeta(\boldsymbol{v}_2-\boldsymbol{v}_1) + \boldsymbol{F}_2 \cong \boldsymbol{0}. \tag{3}$$

ここで μ_K は化学ポテンシャル、ζ は二成分間の相互摩擦係数、$\boldsymbol{F}_K$ は $\nabla\cdot\overleftrightarrow{\sigma}$ の分配で生ずる。従って $\boldsymbol{F}_1+\boldsymbol{F}_2=\nabla\cdot\overleftrightarrow{\sigma}$ であるが、どのように分配されるのであろうか？これは決して自明でないが、仮に次のような分配則を考えよう。

$$\boldsymbol{F}_K = \alpha_K\nabla\cdot\overleftrightarrow{\sigma} \quad (\alpha_1+\alpha_2=1). \tag{4}$$

ここでは α_K は分配係数。遅い運動にたいしては加速度を無視して、相対速度は次のようになる。

$$\boldsymbol{v}_1-\boldsymbol{v}_2 = \frac{\phi_1\phi_2}{\zeta}\Big[-\nabla(\mu_1-\mu_2)+\alpha\nabla\cdot\overleftrightarrow{\sigma}\Big] \tag{5}$$

ここで $\phi_K=\rho_K/\rho, \rho=\rho_1+\rho_2$;　そして

$$\alpha = \rho\Big(\frac{\alpha_1}{\rho_1}-\frac{\alpha_2}{\rho_2}\Big) = \frac{\alpha_1}{\phi_1}-\frac{\alpha_2}{\phi_2}. \tag{6}$$

$\alpha=0$ ならばで通常の拡散則が得られる。しかし非対称的な分配ではストレスの不釣合いが拡散を引き起こす。このように濃度とストレスが動的に結合しておれば、平衡の周りの熱揺らぎは (過去の動的光散乱実験で多くの報告があるように) 複雑な (non-exponential) 緩和を示すし、外力を与えると濃度揺らぎに大きな変化が現れる。高分子溶液やゲルではストレスの分配は一方的で $\alpha_1=1$ (1 は高分子), $\alpha_2=0$ (2 は溶媒) で $\alpha=1/\phi$ ($\phi=\phi_1$) となる。長さが N_1 と N_2 である二種類の高分子混合物では次のような分配がえられた [4]。

$$\alpha = \frac{N_1\zeta_{01}-N_2\zeta_{02}}{\phi_1N_1\zeta_{01}+\phi_2N_2\zeta_{02}} \tag{7}$$

ここで ζ_{01} と ζ_{02} はミクロな摩擦係数。

Ginzburg-Landau free energy F を使うと $\mu_1 - \mu_2 = \delta F/\delta\phi$ が成立する。このスキームにおいて粘弾性を表すために高分子の変形の度合いを表すテンソル $\overleftrightarrow{W}$ を導入する。すると

$$F = \int dr \left[f_{\mathrm{FH}}(\phi) + \frac{1}{2}C|\nabla\phi|^2 + \frac{1}{4}G(\phi)\sum_{ij}(W_{ij} - \delta_{ij})^2 \right]. \tag{8}$$

ここで $f_{\mathrm{FH}}(\phi)$ は Flory-Huggins の自由エネルギーであり相互作用パラメタ χ と高分子の長さ N で特徴ずけられる。$G(\phi) = gk_BT\phi^3/v_0$ は shear modulus を表す (v_0 はモノマーの体積で以下では $g=1$)。$\overleftrightarrow{W}$ の従う運動方程式は

$$\left[\frac{\partial}{\partial t} + \boldsymbol{v}_{\mathrm{p}}\cdot\nabla\right]W_{ij} - \sum_k (D_{ik}W_{kj} + W_{ik}D_{jk}) = -\frac{1}{\tau^*}\delta W_{ij}, \tag{9}$$

ここで $D_{ij} = \partial v_{\mathrm{p}i}/\partial x_j$ は高分子の速度勾配テンソルである。τ^* はストレスの緩和時間を表し非常に長いとする。W_{ij} で表される高分子の変形によるストレステンソルは次のようになる。

$$\sigma_{ij} = G\sum_k W_{ik}(W_{kj} - \delta_{kj}). \tag{10}$$

以上のような方程式をせん断 $\dot\gamma$ のもとに二相領域で数値的に解く。ここは非線形性が強い場合で乱流的な振る舞いが実現される。(Reynolds 数は極めて小さいが) 粘弾性と相分離によって実現される特異な rheological chaos といえる。図 1 ではいろいろな平均密度に対してのせん断流下の二相状態の密度のスナップショトを示す。$u \equiv N^{1/2}(2\chi - 1) = 3$ であり $\Phi \equiv \phi/\phi_c$ は規格化した高分子密度 (ϕ_c は臨界点での密度)。従って系は一相状態は熱的に不安定で、相分離して高分子密度の高い領域と溶媒領域に分かれる。せん断 $\dot\gamma$ がかかるとドメインの成長は止まり動的定常状態が実現される。図 2 では速度勾配 $\partial v_x(\mathbf{r},t)/\partial y$ を示している。この量は溶媒領域で大きな値を取っている。即ち粘っこい高分子豊富領域はせん断をあまり保持せず、溶媒領域が潤滑剤 (lubricant) の役割を果たしている。しかしストレスは主に高分子豊富領域により担われている (stress chain が見られる)。図 3 では平均のせん断ストレス σ_{xy} と法線応力 $n_1 = \sigma_{xx} - \sigma_{yy}$ を示す。二相状態ではドメインが離散集合を繰り返しておりストレスに大きな揺らぎが見られる。泡や粉体のレオロジーにも同じような振る舞いが報告されている [5, 6]。

流動下の二相状態については Newton 流体であれば G.I. Taylor 以来多くの流体物理学者によって研究されてきた [1]。Batchelor, Acrivos, Hinch などの名前が思い浮かぶ。しかし粘弾性流体における流動下の二相状態の研究は我々のものが初めてである。また液晶系にずりを与えた場合の defect 乱流なども大変興味ある今だ研究が未成熟な現象である [1]。それ以外にもいろいろ問題があると思う。

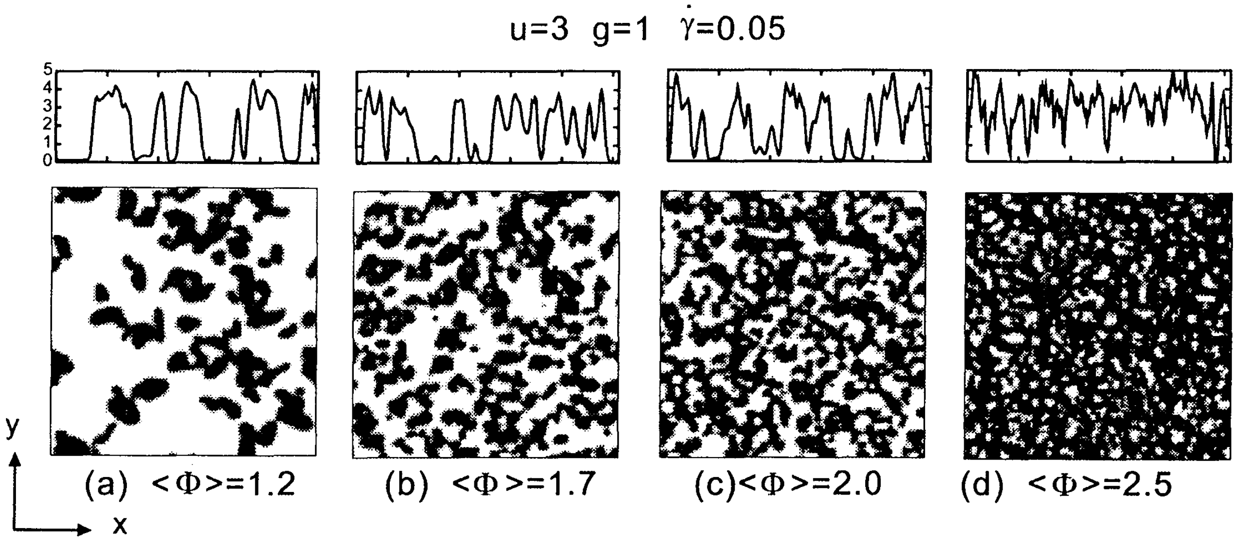

FIG. 1.

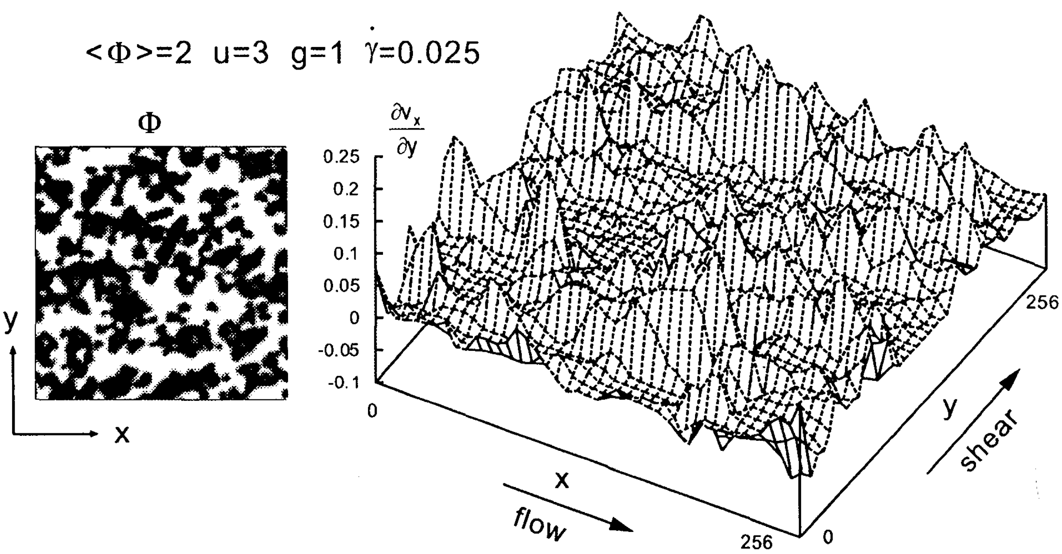

FIG. 2.

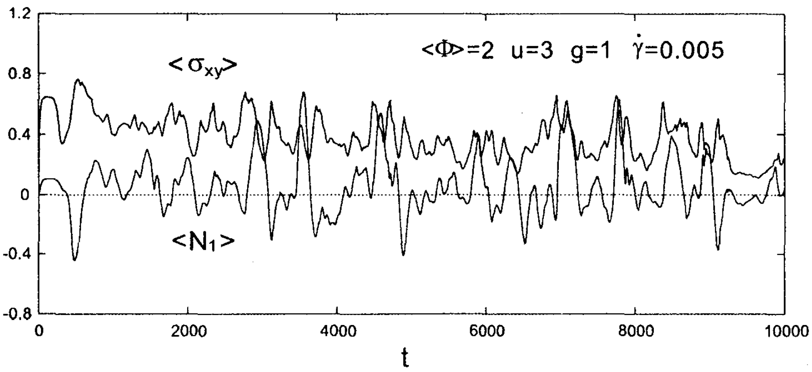

FIG. 3.

参考文献

[1] A. Onuki, *Phase Transition Dynamics*
(Cambridge University Press, Cambridge, 2002).
[2] A. Onuki, Phys. Rev. E **68** (2003) November.
塑性変形を Ginzburg-Landau 理論で解析してます。
[3] T. Imaeda, A. Furukawa and A. Onuki (2003), preprint.
[4] M. Doi and A. Onuki, J. Physique II **2**, 1631 (1992).
[5] T. Okuzono and K. Kawasaki, Phys. Rev. E, **51**, 1246 (1995).
D.J. Durian, Phys. Rev. E, **55**, 1739 (1997).
[6] B. Miller, C.O'Hern and R.P. Behringer, Phys. Rev. Lett. **77**, 3110 (1996).